

PCT/JP 2004/008959

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

18.06.2004

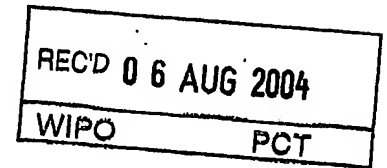
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 1 0 月 2 0 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 3 5 9 2 0 5
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 5 9 2 0 5]

出 願 人
Applicant(s): 株式会社トクヤマ



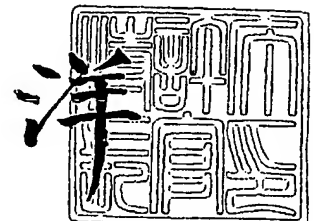
BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 7 月 2 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 6 4 7 2 4

【書類名】 特許願
【整理番号】 TKP0310201
【あて先】 特許庁長官 殿
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内
 【氏名】 田中 健次
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内
 【氏名】 山本 博将
【特許出願人】
 【識別番号】 000003182
 【氏名又は名称】 株式会社トクヤマ
 【代表者】 中原 茂明
 【連絡先】 東京都渋谷区渋谷3丁目3番1号 株式会社トクヤマ 知的財産
 部 電話 03-3499-8946
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 003584
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

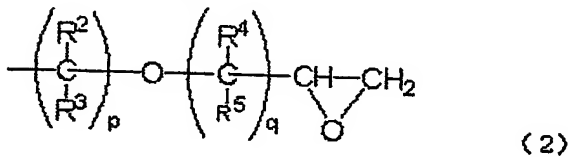
下記工程 (a) ~ (c) を含むことを特徴とする下記式 (1)

【化 1】



〔式中、A は多環式炭化水素化合物から誘導される 2 ~ 6 価の基であり、 R^1 は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基またはフッ素原子であり、n は 0 ~ 2 の整数であり、m は 2 ~ 4 の整数であり、Z は下記式 (2)〕

【化 2】

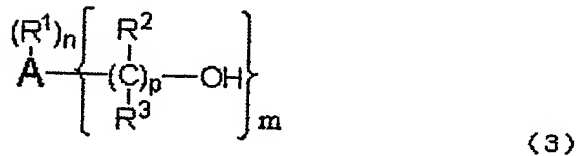


〔式中、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は、それぞれ独立に水素原子、フッ素原子または炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であり、p 及び q は、それぞれ独立に 0 ~ 4 の整数である。〕

で示される多環式エポキシ化合物の製造方法。

(a) 下記式 (3)

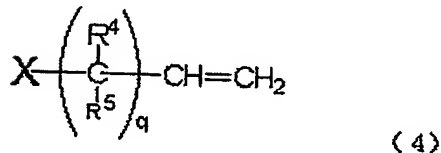
【化 3】



〔式中、A、 R^1 、n 及び m は、それぞれ前記式 (1) におけるものと同義であり、 R^2 、 R^3 及び p は、それぞれ前記式 (2) におけるものと同義である。〕
で表される多環式ヒドロキシ化合物とアルカリ金属、アルカリ土類金属、又はこれら金属を含む有機金属化合物とを反応させてアルコールを得る工程、

(b) 前記工程 (a) で得られたアルコールと下記式 (4)

【化 4】



〔式中、 R^4 、 R^5 及び q は、それぞれ前記式 (2) におけるものと同義であり、X はハロゲン原子である。〕

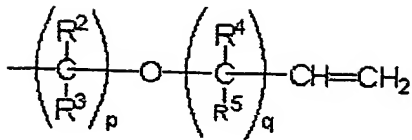
で示されるアリル基含有化合物とを反応させて下記式 (5)

【化 5】



〔式中、A、 R^1 、n 及び m は、それぞれ前記式 (1) におけるものと同義であり、Y は下記式 (6)〕

【化6】



(6)

{式中、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 p 及び q は、それぞれ前記式(2)におけるものと同義である。}

で示される基である。}

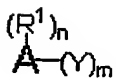
で表される多環式アリル化合物を得る工程、及び

(c) 前記工程(b)で得られた多環式アリル化合物を酸化する工程。

【請求項2】

下記式(5)

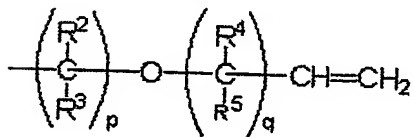
【化7】



(5)

{式中、 A は多環式炭化水素化合物から誘導される2～6価の基であり、 R^1 は炭素数1～4のアルキル基またはフッ素原子であり、 n は0～2の整数であり、 m は2～4の整数であり、 Y は下記式(6)

【化8】



(6)

(式中、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は、それぞれ独立に水素原子、フッ素原子または炭素数1～4のアルキル基であり、 p 及び q は、それぞれ独立に0～4の整数である。)

で示される基である。}

で表される多環式アリル化合物。

【書類名】明細書

【発明の名称】多環式エポキシ化合物の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、発光ダイオードの封止剤の原料として好適に使用できる多環式エポキシ化合物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年における化合物半導体を用いた半導体発光素子である発光ダイオード（以下、LEDと称す）の進展はめざましく、発光材料として赤色～橙色のアルミニウム・インジウム・ガリウム・リン（AlInGaP）、青色のガリウムナイトライト（GaN）が開発され、さらに365nm、370nm等の400nm以下の近紫外LEDも実現されている。またLEDの白色化も、例えば蛍光体を青色LEDまたは近紫外LEDと組み合わせることにより達成されている。

【0003】

LEDは半導体素子を保護するために、エポキシ樹脂やシリコン樹脂等の透明な封止剤で封止されている。封止剤として用いられる材料の中で、特にエポキシ樹脂は、密着性が高く、操作性が良好で、安価であるといった実用に適した材料であり、LED用途に広く用いられている。しかしながら、上に示したようなLEDの短波長化に伴い高い耐光性、高輝度化に伴う素子発熱に耐える高い耐熱性が、特に強く求められてくるようになった。ビスフェノールA型ジグリシジルエーテル等を用いる現状のエポキシ樹脂では、これらの原因による劣化によって樹脂が黄変し、輝度低下ならびに色調変化を生じるという問題がある。

【0004】

この課題を解決するために、いくつかの検討がなされている。例えば、脂環式エポキシを水添ビスフェノールA型ジグリシジルエーテルに添加することにより、いくつかの耐光性の向上が見られているが、実用上十分なレベルではなく、さらに耐熱性が低下し変色が生じている（特許文献1参照）。また前記組成物にさらにリン系酸化防止剤を添加することにより、熱変色は抑える効果は見られたものの、耐光性の低下が生じている。

【0005】

一方、多環式エポキシ化合物は基本骨格に多環式炭化水素を有しているため、耐熱性のみならず、多環式炭化水素の一つであるアダマンタンを骨格に有するアダマンタン誘導体がエキシマレーザーレジスト用モノマーとして使用されているように、紫外波長域における耐久性が高く、優れた耐光性を有するLED用エポキシ樹脂として大変有用な化合物であると期待されている。しかしながら、多環式エポキシ化合物といえば、従来1-アダマンチルグリシジルエーテルのようにエポキシ基を一つのみ有するエポキシ化合物を製造した例はあるが、二個以上のエポキシ基を持つエポキシ化合物を高収率、高純度で製造した例は未だない。

【0006】

1-アダマンチルグリシジルエーテルの従来の製造方法としては、触媒量の四塩化スズにより、1-アダマンタノールとエピクロロヒドリンを反応させ、その後、水酸化ナトリウムにより1-アダマンチルグリシジルエーテルを得る方法が知られている（非特許文献1参照）。この方法は、収率61%とまずまずの収率で得られるものの、触媒としてルイス酸である四塩化スズを使用しており、触媒の安定性の問題から使用できる溶媒がハロゲン化物のように低極性溶媒に限られるため、出発原料を1-アダマンタノールから低極性溶媒に対して極めて溶解性の低い、水酸基が二個以上置換したアダマンタンポリオールに変更したときの反応性は定かではない。また、ルイス酸のような酸存在下ではエピクロロヒドリン自身が重合し、不純物として残存する恐れがある。また、一般的にアルコールからグリシジルエーテルを得る方法として、アルコールからアルカリ金属等によりアルコラートを合成し、エピクロロヒドリンやエピプロモヒドリンを接触させる方法が考えられ

るが、水酸基が二個以上置換した多環式ヒドロキシ化合物で実施された例はない。

【0 0 0 7】

【特許文献1】特開2003-73452号公報

【非特許文献1】ザ ジャーナル オブ オーガニック ケミストリー ユーエスエ
スアール, 1991年, 第27巻No. 6, p. 1089-1092 (The Journal
of Organic Chemistry USSR, Vol.27, No.6, pp.1089-1092, 1991)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 8 】

上記に示したように、封止剤材料として期待されている二個以上のエポキシ基を持つ多環式エポキシ化合物について、これを容易に高収率、高純度で製造する方法はこれまで知られていない。そこで本発明はこのような製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 9】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を行なった。その結果、多環式ヒドロキシ化合物とアルカリ金属、アルカリ土類金属、又はこれら金属を含む有機金属化合物とを反応させてアルコールを得、アルコールとアリル基含有化合物とを反応させて、多環式アリル化合物を得、多環式アリル化合物を酸化することにより、容易に多環式エポキシ化合物を製造できることを見出し、本発明の完成に至った。

【0 0 1 0】

即ち、第一の本発明は下記工程 (a) ~ (c) を含むことを特徴とする下記式 (1)

【 0 0 1 1 】

【化 1】



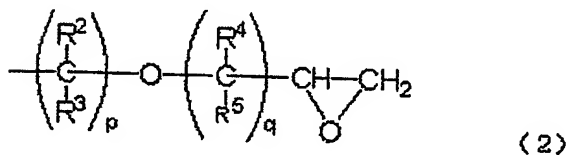
(1)

【0 0 1 2】

式中、Aは多環式炭化水素化合物から誘導される2～6価の基であり、R¹は炭素数1～4のアルキル基またはフッ素原子であり、nは0～2の整数であり、mは2～4の整数であり、Zは下記式(2)

【 0 0 1 3 】

【化2】



(2)

【 0 0 1 4 】

(式中、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は、それぞれ独立に水素原子、フッ素原子または炭素数 1~4 のアルキル基であり、 p 及び q は、それぞれ独立に 0~4 の整数である。)

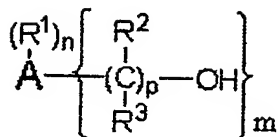
で示される多環式エポキシ化合物の製造方法である。

【0 0 1 5】

(a) 下記式 (3)

【0 0 1 6】

【化3】



(3)

【0017】

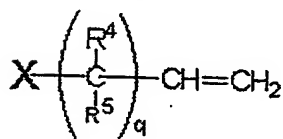
式中、A、 R^1 、n及びmは、それぞれ前記式(1)におけるものと同義であり、 R^2 、 R^3 及びpは、それぞれ前記式(2)におけるものと同義である。]

で表される多環式ヒドロキシ化合物とアルカリ金属、アルカリ土類金属、又はこれら金属を含む有機金属化合物とを反応させてアルコールを得る工程、

(b) 前記工程(a)で得られたアルコールと下記式(4)

【0018】

【化4】



(4)

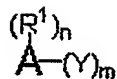
【0019】

式中、 R^4 、 R^5 及びqは、それぞれ前記式(2)におけるものと同義であり、Xはハロゲン原子である。]

で示されるアリル基含有化合物とを反応させて下記式(5)

【0020】

【化5】



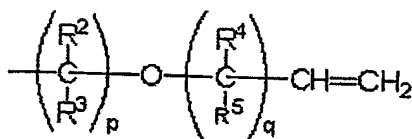
(5)

【0021】

式中、 R^1 、n及びmは、それぞれ前記式(1)におけるものと同義であり、Yは下記式(6)

【0022】

【化6】



(6)

【0023】

式中、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、p及びqは、それぞれ前記式(2)におけるものと同義である。]

で示される基である。]

で表される多環式アリル化合物を得る工程、及び

(c) 前記工程(b)で得られた多環式アリル化合物を酸化する工程である。

【0024】

また、他の本発明は、下記式(5)

【0025】

【化7】

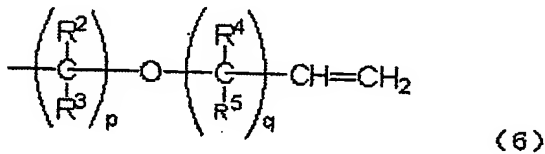


【0026】

式中、Aは多環式炭化水素化合物から誘導される2～6価の基であり、 R^1 は炭素数1～4のアルキル基またはフッ素原子であり、nは0～2の整数であり、mは2～4の整数であり、Yは下記式(6)

【0027】

【化8】



【0028】

(式中、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は、それぞれ独立に水素原子、フッ素原子または炭素数1～4のアルキル基であり、p及びqは、それぞれ独立に0～4の整数である。)

で表される多環式アリル化合物である。

【発明の効果】

【0029】

前記本発明の製造方法によれば、LED封止樹脂として有用な前記式(1)で示される多環式エポキシ化合物を簡便に高収率かつ高純度で得ることができる。また、前記(7)で示される本発明の新規な多環式アリル化合物は、前記式(1)で示される多環式エポキシ化合物の合成原料(中間体)として有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0030】

本発明の製造方法では、下記式(1)で示される多環式エポキシ化合物を製造する。

【0031】

【化9】



【0032】

前記式(1)において、Aは多環式炭化水素化合物から誘導される2～6価の基を意味する。Aとして好適な基を具体的に例示すると、アダマンタン、ノルボルナン、ビシクロオクタン、ビシクロノナン、テトラヒドロジシクロペンタジエンなどから誘導される2～6価の基が挙げられ、特に剛直な骨格を有するアダマンタンから誘導される2～6価の基が好適に使用される。なお、ここで多環式炭化水素化合物から誘導される2～6価の基とは、多環式炭化水素化合物の水素原子の2～6個がはずれ結合手(遊離原子価)となったものを意味する。また、結合手の位置は特に限定されない。本発明において好適なAを具体的に例示すると、次のような基を挙げることができる。即ち、アダマンタン、ノルボルナン、ビシクロオクタン、ビシクロノナン、テトラヒドロジシクロペンタジエン、5-エチルーアダマンタン、1-エチルーノルボルナン、1-エチルービシクロオクタン、1-エチルービシクロノナン、1-エチルーテトラヒドロジシクロペンタジエン、5,7-ジメチルーアダマンタン、1,4-ジメチルーノルボルナン、1,5-ジメチルービシクロオクタン、1,5-ジメチルービシクロノナン、1,5-ジメチルーテトラヒドロジシ

ロペンタジエン、5-フルオローアダマンタン、1-フルオローノルボルナン、1-フルオロービスクロオクタン、1-フルオロービスクロノナン、1-フルオローテトラヒドロジシクロペンタジエン、5-トリフルオロメチル-アダマンタン、1-トリフルオロメチル-ノルボルナン、1-トリフルオロメチル-ビスクロオクタン、1-トリフルオロメチル-ビスクロノナン、1-トリフルオロメチル-テトラヒドロジシクロペンタジエン、5, 7-ジフルオローアダマンタン、1, 4-ジフルオローノルボルナン、1, 5-ジフルオロービスクロオクタン、1, 5-ジフルオロービスクロノナン、1, 5-ジフルオローテトラヒドロジシクロペンタジエン等から誘導される2~6価の基が挙げられる。

【0033】

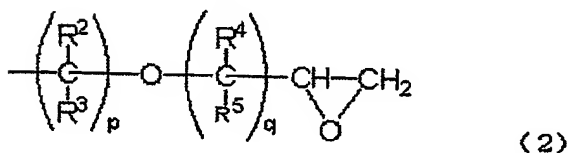
また、前記式(1)における R^1 は、炭素数1~4のアルキル基またはフッ素原子であり、当該 R^1 の結合数を表す n は0~2の整数である。当該アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等を挙げることができる。これらの中でも、合成し易いという理由から R^1 はメチル基であるのが好適である。また、分子内に存在する R^1 の数を表す n は0~2であるが、合成のしやすさ及び得られる硬化体の耐熱性の観点から、 n は2であるのが好適である。 n が2のとき、2つの R^1 は互いに異なっているもよいが、合成の観点からは同じであるのが好適である。 n が1又は2のとき、 R^1 の結合位置はアリル基が置換した以外の位置であれば特に限定されない。

【0034】

また、前記式(1)における Z は下記式(2)で示される基である。

【0035】

【化10】



【0036】

上記式(2)において、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は、それぞれ独立に水素原子、フッ素原子または炭素数1~4のアルキル基であり、 p 及び q は、それぞれ独立に0~4の整数である。上記炭素数1~4のアルキル基としては、 R^1 におけるものと同じものが例示される。なお、 p 又は q が2~4のとき、それぞれ複数存在する R^2 及び R^3 又は R^4 及び R^5 は互いに異なっているもよい。合成の容易さ、耐熱性の観点から p 及び q は共に0または1の整数、特に0であるのが好ましい。また、結合する基- Z の数を表す m は2~4の整数であるが、得られる硬化体の耐熱性、可とう性、溶解性の観点から、 m は2または3であるのが好適であり、特に2であることが好ましい。当該 m が3又は4のとき、基- Z は互いに異なっているもよく結合位置も特に限定されない。但し、合成が容易であるという理由から Z は単一種であるのが好適である。

【0037】

本発明の製造方法により好適に製造される式(1)で示される多環式エポキシ化合物を具体的に例示すれば、次のようなものを挙げることができる。

1, 3-ビス(グリシジルオキシ)アダマンタン、2, 5-ビス(グリシジルオキシ)ノルボルナン、2, 6-ビス(グリシジルオキシ)ビスクロオクタン、2, 7-ビス(グリシジルオキシ)ビスクロノナン、2, 7-ビス(グリシジルオキシ)テトラヒドロジシクロペンタジエン、5, 7-ジメチル-1, 3-ビス(グリシジルオキシ)アダマンタン、1, 4-ジメチル-2, 5-ビス(グリシジルオキシ)ノルボルナン、1, 5-ジメチル-2, 6-ビス(グリシジルオキシ)ビスクロオクタン、1, 5-ジメチル-2, 7-ビス(グリシジルオキシ)ビスクロノナン、1, 5-ジメチル-2, 7-ビス(グリシジルオキシ)テトラヒドロジシクロペンタジエン、1, 3, 5-トリス(グリシジルオキシ)アダマンタン、2, 3, 5-トリス(グリシジルオキシ)ノルボルナン、2, 4, 6-トリス(グリシジルオキシ)ビスクロオクタン、2, 4, 7-トリス(グリシジルオキシ)

ビシクロノナン、2, 5, 7-トリス (グリシジルオキシ) テトラヒドロジシクロペンタジエン、1, 3-ビス (グリシジルオキシメチル) アダマンタン、2, 5-ビス (グリシジルオキシメチル) ノルボルナン、2, 6-ビス (グリシジルオキシメチル) ビシクロオクタン、2, 7-ビス (グリシジルオキシメチル) ビシクロノナン、2, 7-ビス (グリシジルオキシメチル) テトラヒドロジシクロペンタジエン、1, 3, 5-トリス (グリシジルオキシメチル) アダマンタン、2, 3, 5-トリス (グリシジルオキシメチル) ノルボルナン、2, 4, 6-トリス (グリシジルオキシメチル) ビシクロオクタン、2, 4, 7-トリス (グリシジルオキシメチル) ビシクロノナン、2, 5, 7-トリス (グリシジルオキシメチル) テトラヒドロジシクロペンタジエン等を挙げることができる。

【0038】

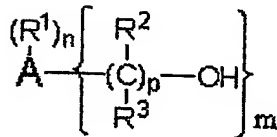
本発明の製造方法は、前記 (a) ~ (c) の工程を含んで成る。本発明の製造方法では、工程 (a) 及び (b) で製造される新規な多環式アリル化合物を中間体とすることにより目的物を簡便に高収率かつ高純度で得ることが可能となる。以下、工程 (a) ~ (c) について詳しく説明する。

【0039】

本発明の製造方法では、先ず始めに工程 (a) で、下記式 (3) で表される多環式ヒドロキシ化合物とアルカリ金属、アルカリ土類金属、又はこれら金属を含む有機金属化合物とを反応させてアルコールを得る。

【0040】

【化11】



(3)

【0041】

なお、上記式 (3) 中の A、 R^1 、n 及び m は、それぞれ前記式 (1) におけるものと同義であり、 R^2 、 R^3 及び p は、それぞれ前記式 (2) におけるものと同義である。

【0042】

上記多環式ヒドロキシ化合物は、工業的に入手可能なものもあるが、例えば次のような方法により、簡単に合成することができる。即ち、p が 0 の場合にはアダマンタン等の多環式炭化水素化合物を酸化する、或いはハロゲン化した後に加水分解することにより容易に得ることができ、上記酸化の方法としては、多環式炭化水素化合物がアダマンタンである場合には、特開昭 42-16621 号公報および特開平 2-104553 号公報に開示されているクロム酸酸化法、特開 2000-219646 号公報および特開 2001-26563 号公報に開示されているルテニウム化合物および次亜塩素酸塩を用いた酸化法、特開平 8-38909 号公報又は特開平 9-327626 号公報および特開平 10-286467 号公報に開示されているヒドロキシフタルイミドを触媒とした酸化法等が採用できる。また、上記加水分解法としては特開平 2-196744 号公報および特開平 3-118342 号公報に開示されているような臭素化アダマンタンの加水分解法等が採用できる。また、多環式炭化水素化合物がノルボルナン、ビシクロオクタン、ビシクロノナン、テトラヒドロジシクロペンタジエンである場合は、Stand und Entwicklungstendenzen in der Chemie der Epoxydharze, Kunststoffe, Nos. 3 & 4, 1967 に記載されているように、ノルボルナン、ビシクロオクテン、ビシクロノネン、ジシクロペンタジエンを原料として、水の酸性触媒的付加によって、アルコール体を合成することができる。また、p が 1 ~ 4 の場合にはアダマンタン等の多環式炭化水素化合物に、Journal of Medicinal Chemistry, Vol. 18, No. 7 (1975) に記載されているように 95% 濃硫酸中、三フッ化ホウ素エーテル錯体、発煙硫酸を反応させ、ジカルボキシル化した後に、これを水素化リチウムアルミニウムのような還元剤で還元する。

出証特 2004-3064724

或いは、I z v e s t i a A k a d e m i i N a u k , S e r i y a K h i m i c h e s k a y a , No. 7, pp1612-1615 (1992) に記載されているようにアダマンタン等の多環式炭化水素化合物に濃硫酸中で塩化ビニル、無水硫酸、濃硝酸を反応させることにより、ジメチルカルボキシ化し、同様にこれを水素化リチウムアルミニウムのような還元剤で還元すること等により容易に得ることができる。

【0043】

前記式(3)で表される多環式ヒドロキシ化合物を具体的に例示すると、1, 3-アダマンタンジオール、2, 5-ノルボルナンジオール、2, 6-ビスクロオクタジオール、2, 7-ビスクロノナンジオール、2, 7-テトラヒドロジシクロペンタジエンジオール、5-エチル-1, 3-アダマンタンジオール、1-エチル-2, 5-ノルボルナンジオール、1-エチル-2, 6-ビスクロオクタジオール、1-エチル-2, 7-ビスクロノナンジオール、1-エチル-2, 7-テトラヒドロジシクロペンタジエンジオール、5, 7-ジメチル-1, 3-アダマンタンジオール、1, 4-ジメチル-2, 5-ノルボルナンジオール、1, 5-ジメチル-2, 6-ビスクロオクタジオール、1, 5-ジメチル-2, 7-ビスクロノナンジオール、1, 5-ジメチル-2, 7-テトラヒドロジシクロペンタジエンジオール、1, 3, 5-アダマンタントリオール、1, 3, 6-アダマンタントリオール、2, 3, 5-ノルボルナントリオール、2, 4, 6-ビスクロオクタントリオール、2, 4, 7-ビスクロノナントリオール、2, 5, 7-テトラヒドロジシクロペンタジエントリオール、7-エチル-1, 3, 5-アダマンタントリオール、1-エチル-2, 3, 5-ノルボルナントリオール、1-エチル-2, 4, 6-ビスクロオクタントリオール、1-エチル-2, 4, 7-ビスクロノナントリオール、1-エチル-2, 5, 7-テトラヒドロジシクロペンタジエントリオール、1, 3, 5, 7-アダマンタンテトラオール、1, 2, 3, 5-ノルボルナンテトラオール、1, 2, 4, 6-ビスクロオクタテトラオール、1, 2, 4, 7-ビスクロノナンテトラオール、1, 2, 5, 7-テトラヒドロジシクロペンタジエンテトラオール、1, 3-ビス(ヒドキシメチル)アダマンタン、2, 5-ビス(ヒドキシメチル)ノルボルナン、2, 6-ビス(ヒドキシメチル)ビスクロオクタン、2, 7-ビス(ヒドキシメチル)ビスクロノナン、2, 7-ビス(ヒドキシメチル)テトラヒドロジシクロペンタジエン、1, 3, 5-トリス(ヒドキシメチル)アダマンタン、1, 3-ビス(ヒドキシパーフルオロメチル)アダマンタン、2, 5-ビス(ヒドキシパーフルオロメチル)ノルボルナン、2, 6-ビス(ヒドキシパーフルオロメチル)ビスクロオクタン、2, 7-ビス(ヒドキシパーフルオロメチル)ビスクロノナン、2, 7-ビス(ヒドキシパーフルオロメチル)テトラヒドロジシクロペンタジエン等が挙げられる。

【0044】

多環式ヒドロキシ化合物のアルコラート化は、多環式ヒドロキシ化合物とアルカリ金属、アルカリ土類金属、又はこれら金属を含む有機金属化合物(以下、アルカリ金属等とも称す)とを溶媒中で反応させることによって行うことができる。このとき使用するアルカリ金属、アルカリ土類金属、又はこれら金属を含む有機金属化合物としては、ナトリウム等のアルカリ金属；水素化ナトリウム、水素化カリウム等のアルカリ金属水素化物；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物；マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属；メチルリチウム、ブチルリチウム等の有機金属化合物等が挙げられる。これらの中でも、反応性や操作の簡便さから、アルカリ金属水素化物、アルカリ金属水酸化物が好適に使用される。上記アルカリ金属等の使用量は特に制限されないが、反応性、経済性の観点から多環式ヒドロキシ化合物に含まれる水酸基1モルに対して0.5~5.0モル、特に1.0~2.0モルとなる量を使用するのが好ましい。上記反応に用いる溶媒としては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒；テトラヒドロフラン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルリン酸トリアミド、N-メチルピロリドン等の非プロトン性極性溶媒等が挙げられる。これら溶媒の使用量は特に制限はないが、あまり少ないと反応性が低下し、あまり多いと経済的観点から好ましくないため、使用する多環式ヒドロキシ化合物の水酸基

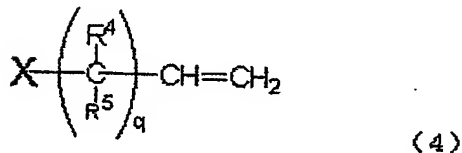
1モルに対して1～500倍モル、好ましくは2～300倍モル用いればよい。上記反応の反応温度は特に制限されないが、アルカリ金属等としてアルカリ金属、またはアルカリ金属水素化物を使用する場合は0～80℃、アルカリ金属水酸化物を使用する場合は30～130℃が好ましい。また、反応時間は反応温度にもよるが、通常は1～10時間程度である。

【0045】

本発明の製造方法では、工程(b)において前記工程(a)で得られた多環式ヒドロキシ化合物のアルコールと下記式(4)で示されるアリル基含有化合物とを反応させて下記式(5)多環式アリル化合物を得る。

【0046】

【化12】



【0047】

【化13】

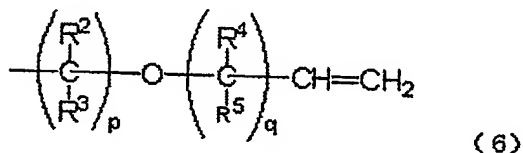


【0048】

なお、上記式(4)において、 R^4 、 R^5 及び q は、それぞれ前記式(2)におけるものと同義であり、 X はハロゲン原子である。また、上記式(5)において、 A 、 R^1 、 n 及び m は、それぞれ前記式(1)におけるものと同義であり、 Y は下記式(6)で示される基である。

【0049】

【化14】



【0050】

式中、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 p 及び q は、それぞれ前記式(2)におけるものと同義である。

上記式(4)で示されるアリル基含有化合物は、試薬あるいは入手容易な工業原料が何ら制限なく使用できる。これらを具体的に例示すると、塩化ビニル、臭化ビニル、ヨウ化ビニル、塩化アリル、臭化アリル、ヨウ化アリル、4-クロロブテン、3-クロロ-1-ブテン、4-ブロモブテン、3-ブロモ-1-ブテン、5-クロロペンテン、4-クロロ-1-ペンテン、4-クロロ-3-メチル-1-ペンテン、5-ブロモペンテン、4-ブロモ-1-ペンテン、4-ブロモ-3-メチル-1-ペンテン、6-クロロヘプテン、5-クロロ-1-ヘプテン、5-クロロ-4-メチル-1-ヘプテン、5-クロロ-3-メチル-1-ヘプテン、4-クロロ-4-エチル-1-ヘプテン、4-クロロ-3-エチル-1-ヘプテン、3-クロロ-3-プロピル-1-ヘプテン、6-ブロモヘプテン、5-ブロモ-1-ヘプテン、5-ブロモ-4-メチル-1-ヘプテン、5-ブロモ-3-メチル-1-ヘプテン、4-ブロモ-4-エチル-1-ヘプテン、4-ブロモ-3-エチル-1-ヘプテン、3-ブロモ-3-プロピル-1-ヘプテンが挙げられる。入手しやすさ、操作性、反応性などを考慮すると、塩化アリル、臭化アリル、ヨウ化アリル、4-クロロブテン、3-クロロ-1-ブテンが好適に使用される。これらの使用量としては、アルコ

ラートの原料であった多環式ヒドロキシ化合物に含まれる水酸基 1 モルに対して 1 モルあればよいが、残存する塩基性化合物の阻害などを考慮すると、特に 1.0~5.0 モル、さらに好適には 1.05 モル~3.0 モルとなる量を使用するのが好ましい。多環式ヒドロキシ化合物のアルコール反応混合物とアリル基含有化合物を接触させる方法としては、発熱などを考慮して、アリル基含有化合物を多環式ヒドロキシ化合物のアルコール反応混合物に滴下するか、逆にアリル基含有化合物に多環式炭化水素ヒドロキシ化合物のアルコール反応混合物を滴下するなどどちらかに滴下することが好ましい。滴下時の温度は特に制限はないが、あまり高いと不純物が多く生成し、あまり低いと反応速度が低下するため、通常 -40℃~100℃、好ましくは -30℃~90℃ の範囲で滴下を行うと良い。この反応の反応時間は、反応温度にもよるが、通常は滴下終了から 0.5~10 時間程度である。

【0051】

このようにして得られた多環式アリル化合物は水洗、溶媒留去を経て、液体として得られる。得られた粗多環式アリル化合物はそのまま使用してもよいが、蒸留、シリカゲルカラムクロマトグラフィーなどにより精製することがより好ましい。

【0052】

このようにして得られた多環式アリル化合物は、目的物である多環式エポキシ化合物の直接的な原料となる化合物（中間体）であり、両者の相違は式（1）における基-Yが基-Zに変わっただけ（より具体的には基-Zのエポキシ基がビニル基に変わっただけ）である。したがって、上記多環式アリル化合物における、A、 $R^1 \sim R^5$ 、m、n、p 及び q については前記式（1）と同じことが言える。

【0053】

式（5）で示される環式アリル化合物のうち好適な化合物を具体的に例示すると、1, 3-ビス（2-プロペニルオキシ）アダマンタン、2, 5-ビス（2-プロペニルオキシ）ノルボルナン、2, 6-ビス（2-プロペニルオキシ）ビシクロオクタン、2, 7-ビス（2-プロペニルオキシ）ビシクロノナン、2, 7-ビス（2-プロペニルオキシ）テトラヒドロジシクロペンタジエン、5, 7-ジメチル-1, 3-ビス（2-プロペニルオキシ）アダマンタン、1, 4-ジメチル-2, 5-ビス（2-プロペニルオキシ）ノルボルナン、1, 5-ジメチル-2, 6-ビス（2-プロペニルオキシ）ビシクロオクタン、1, 5-ジメチル-2, 7-ビス（2-プロペニルオキシ）ビシクロノナン、1, 5-ジメチル-2, 7-ビス（2-プロペニルオキシ）テトラヒドロジシクロペンタジエン、1, 3, 5-トリス（2-プロペニルオキシ）アダマンタン、2, 3, 5-トリス（2-プロペニルオキシ）ノルボルナン、2, 4, 6-トリス（2-プロペニルオキシ）ビシクロオクタン、2, 4, 7-トリス（2-プロペニルオキシ）ビシクロノナン、2, 5, 7-トリス（2-プロペニルオキシ）テトラヒドロジシクロペンタジエン、1, 3-ビス（2-プロペニルオキシメチル）アダマンタン、2, 5-ビス（2-プロペニルオキシメチル）ノルボルナン、2, 6-ビス（2-プロペニルオキシメチル）ビシクロオクタン、2, 7-ビス（2-プロペニルオキシメチル）ビシクロノナン、2, 7-ビス（2-プロペニルオキシメチル）テトラヒドロジシクロペンタジエン、1, 3, 5-トリス（2-プロペニルオキシメチル）アダマンタン、2, 3, 5-トリス（2-プロペニルオキシメチル）ノルボルナン、2, 4, 6-トリス（2-プロペニルオキシメチル）ビシクロオクタン、2, 4, 7-トリス（2-プロペニルオキシメチル）ビシクロノナン、2, 5, 7-トリス（2-プロペニルオキシメチル）テトラヒドロジシクロペンタジエン等を挙げることができる。

【0054】

本発明においては、工程（c）で上記多環式アリル化合物を酸化し、基-Yのビニル基をエポキシ基に転化させて基-Zとすることにより目的の多環式エポキシ化合物を得る。

【0055】

酸化方法としては、溶媒中、過酢酸、過安息香酸、m-クロロ過安息香酸等の過酸やジメチルジオキシラン等の過酸化物のような有機過酸化物を用いて酸化する方法や酸素酸化

、クロム酸酸化が使用されるが、特に、反応率や触媒の使用有無の観点から、有機過酸化物が簡便であり、これらの中でも、入手の容易さ、安全上の観点からm-クロロ過安息香酸が特に好ましい。使用する有機過酸化物の使用量としては多環式アリル化合物に含まれるアリル基1モルに対して1モルあればよいが、通常は1モル～5モル、好ましくは1.05モル～3.0モルあればよい。上記反応に用いる溶媒としては、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化物溶媒；ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒等が挙げられる。これら溶媒の使用量は特に制限はないが、あまり少ないと反応性が低下し、あまり多いと経済的観点から好ましくないため、使用する多環式アリル化合物の重量の1～500倍、好ましくは2～300倍の重量の溶媒を用いればよい。この反応の反応温度は、特に制限はないが、あまり温度が高いと不純物が増加し、あまり温度が低いと反応速度が低下するため、通常 -10°C ～ 100°C 、好ましくは 0°C ～ 60°C の範囲で行うと良い。この反応の反応時間は、反応温度や加える有機過酸化物量にもよるが、通常は5～100時間程度である。

【0056】

このようにして得られた多環式エポキシ化合物は水洗、溶媒留去を経て得られる。得られた粗多環式エポキシ化合物はそのままでも純度が高いが、蒸留、シリカゲルカラムクロマトグラフィーなどにより精製することにより、さらに高純度の多環式エポキシ化合物が得られる。

【0057】

以下、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0058】

実施例1 1, 3-ビス(グリシジルオキシ) アダマンタンの合成

200mlの3つ口フラスコに1, 3-アダマンタンジオール5.04g(0.03mol)とN, N-ジメチルホルムアミド25mlを入れ、水冷しながら攪拌し、60%水素化ナトリウム/流動パラフィン3.6g(0.09mol)をヘキサンで5回洗浄した後に加え、 70°C に上昇させ、3時間攪拌した。その後、 5°C に冷却し、臭化アリル10.9g(0.09mol)をゆっくり滴下した。滴下後、 5°C のまま2時間攪拌し、水10ml加えて反応を終了した。その後、テトラヒドロフラン100mlを加え、抽出し、水洗3回を行った後、有機層からロータリーエバポレーターでテトラヒドロフランとN, N-ジメチルホルムアミドをできるだけ減圧留去した。得られた液体を0.1mmHg、 105°C で蒸留し、無色透明液体を得た。この化合物について、MASS, ^1H -NMRおよび元素分析を測定した結果、1, 3-ビス(2-プロペニルオキシ) アダマンタンであることが確認された。測定結果を以下に示す。

【0059】

MASS (EI) : 分子量248 (M^+)

^1H -NMR (TMS標準) : δ 1.1-2.0 (m, 14H)、4.0-4.3 (m, 4H)、5.2-5.9 (m, 6H)

元素分析: $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_2$ として

計算値: C; 77.38 H; 9.74

実測値: C; 77.76 H; 9.63。

【0060】

次いで得られた1, 3-ビス(2-プロペニルオキシ) アダマンタン5.96g {収率80.1%、ガスクロマトグラフィー純度96.0%、ゲル浸透クロマトグラフィー(以下GPCと称す)純度99.5%} をジクロロメタン30mlに溶解させ、70% m-クロロ過安息香酸14.3g(0.058mol)を加え、室温で16時間攪拌した。反応後、反応液を25%亜硫酸ナトリウム水溶液30mlで洗浄し、水洗2回、ジクロロメタン留去を経て、粗1, 3-ビス(グリシジルオキシ) アダマンタン6.70g {収率79.}

8% (アダマンタンジオールから)、ガスクロマトグラフィー純度 96.1%、GPC 純度 99.7%、無色液体} を得た。得られた液体を 0.1 mmHg、140℃ で蒸留し、無色透明液体の 1, 3-ビス (グリシジルオキシ) アダマンタン 5.36 g {収率 63.8% (アダマンタンジオールから)、ガスクロマトグラフィー純度 98.3%、GPC 純度 99.8%} を得た。

【0061】

実施例 2

実施例 1 で示した臭化アリルに代えて、塩化アリル 6.89 g (0.09 mol) を使用し、滴下後、5℃ のまま 5 時間攪拌した以外は実施例 1 と同様の操作を行った。その結果、蒸留精製後の無色透明液体の 1, 3-ビス (2-プロペニルオキシ) アダマンタンを 5.36 g (収率 72.0%、ガスクロマトグラフィー純度 95.9%、GPC 純度 99.4%)、蒸留精製前の粗 1, 3-ビス (グリシジルオキシ) アダマンタン 5.99 g {収率 71.3% (アダマンタンジオールから)、ガスクロマトグラフィー純度 96.1%、GPC 純度 99.4%、無色液体}、蒸留精製後の無色透明液体の 1, 3-ビス (グリシジルオキシ) アダマンタン 4.67 g {収率 55.6% (アダマンタンジオールから)、ガスクロマトグラフィー純度 98.5%、GPC 純度 99.8%} を得た。

【0062】

実施例 3

実施例 1 で示した 70% m-クロロ過安息香酸に代えて、9% 過酢酸 76.1 g (0.09 mol) を使用し、室温で 20 時間攪拌した以外は実施例 1 と同様の操作を行った。その結果、蒸留精製後の無色透明液体の 1, 3-ビス (2-プロペニルオキシ) アダマンタンを 6.03 g (収率 81.0%、ガスクロマトグラフィー純度 95.7%、GPC 純度 99.5%)、蒸留精製前の粗 1, 3-ビス (グリシジルオキシ) アダマンタン 6.04 g {収率 71.9% (アダマンタンジオールから)、ガスクロマトグラフィー純度 96.5%、GPC 純度 99.4%、無色液体}、蒸留精製後の無色透明液体の 1, 3-ビス (グリシジルオキシ) アダマンタン 4.84 g {収率 57.5% (アダマンタンジオールから)、ガスクロマトグラフィー純度 98.6%、GPC 純度 99.7%} を得た。

【0063】

実施例 4 2, 5-ビス (グリシジルオキシ) ノルボルナンの合成

実施例 1 で示した 1, 3-アダマンタンジオールに代えて、2, 5-ノルボルナンジオール 3.84 g (0.03 mol) を使用した以外は実施例 1 と同様の操作を行った。その結果、精製後の化合物を MASS, ¹H-NMR および元素分析を測定した結果、2, 5-ビス (2-プロペニルオキシ) ノルボルナンであることが確認された。測定結果を以下に示す。

【0064】

MASS (EI) : 分子量 208 (M⁺)

¹H-NMR (TMS 標準) : δ 1.1-2.0 (m, 10H)、4.0-4.3 (m, 4H)、5.2-5.9 (m, 6H)

元素分析: C₁₃H₂₀O₂ として

計算値: C; 74.96 H; 9.68

実測値: C; 74.81 H; 9.62。

【0065】

次いで得られた 2, 5-ビス (2-プロペニルオキシ) ノルボルナン 5.06 g (収率 81.1%、ガスクロマトグラフィー純度 96.1%、GPC 純度 99.4%) を実施例 1 と同様に酸化し、精製前の粗 2, 5-ビス (グリシジルオキシ) ノルボルナン 5.74 g {収率 79.7% (アダマンタンジオールから)、ガスクロマトグラフィー純度 96.2%、GPC 純度 99.6%}、精製後の 2, 5-ビス (グリシジルオキシ) ノルボルナン 4.69 g {収率 65.1% (アダマンタンジオールから)、ガスクロマトグラフィー純度 98.2%、GPC 純度 99.7%} を得た。

【0066】

実施例 5 1, 3, 5-トリス (グリシジルオキシ) アダマンタンの合成
 実施例 1 で示した 1, 3-アダマンタンジオールに代えて、1, 3, 5-アダマンタン
 トリオール 5.52 g (0.03 mol) を使用した以外は実施例 1 と同様の操作を行っ
 た。その結果、精製後の化合物の MASS, $^1\text{H-NMR}$ および元素分析を測定した結果
 、1, 3, 5-トリス (2-プロペニルオキシ) アダマンタンであることが確認された。
 測定結果を以下に示す。

【0067】

MASS (EI) : 分子量 304 (M^+)

$^1\text{H-NMR}$: δ 1.1-2.0 (m, 13H)、4.0-4.3 (m, 6H)、5.2-5.9 (m, 9H)

元素分析: $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_3$ として

計算値: C; 74.96 H; 9.27

実測値: C; 74.56 H; 9.54。

【0068】

次いで得られた 1, 3, 5-トリス (2-プロペニルオキシ) アダマンタン 6.39 g
 (収率 70.1%、ガスクロマトグラフィー純度 96.2%、GPC 純度 99.5%) を
 実施例 1 と同様に酸化し、精製前の粗 1, 3, 5-トリス (グリシジルオキシ) アダマン
 タン 7.09 g {収率 67.2% (アダマンタンジオールから)、ガスクロマトグラフィ
 ー純度 96.5%、GPC 純度 99.5%}、精製後の 1, 3, 5-トリス (グリシジル
 オキシ) アダマンタン 5.29 g {収率 50.1% (アダマンタンジオールから)、ガス
 クロマトグラフィー純度 98.5%、GPC 純度 99.8%} を得た。

【0069】

実施例 6 2, 3, 5-トリス (グリシジルオキシ) ノルボルナンの合成

実施例 1 で示した 1, 3-アダマンタンジオールに代えて、2, 3, 5-ノルボルナン
 トリオール 4.32 g (0.03 mol) を使用した以外は実施例 1 と同様の操作を行っ
 た。その結果、精製後の化合物の MASS, $^1\text{H-NMR}$ および元素分析を測定した結果
 、2, 3, 5-トリス (グリシジルオキシ) ノルボルナンであることが確認された。測定
 結果を以下に示す。

【0070】

MASS (EI) : 分子量 264 (M^+)

$^1\text{H-NMR}$: δ 1.1-2.0 (m, 9H)、4.0-4.3 (m, 6H)、5.2-5.9 (m, 9H)

元素分析: $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_3$ として

計算値: C; 72.69 H; 9.15

実測値: C; 72.50 H; 9.39。

【0071】

次いで得られた 2, 3, 5-トリス (2-プロペニルオキシ) ノルボルナン 5.33 g
 (収率 67.3%、ガスクロマトグラフィー純度 96.4%、GPC 純度 99.5%) を
 実施例 1 と同様に酸化し、精製前の粗 2, 3, 5-トリス (グリシジルオキシ) ノルボル
 ナン 5.63 g {収率 60.2% (アダマンタンジオールから)、ガスクロマトグラフィ
 ー純度 96.5%、GPC 純度 99.6%}、精製後の 2, 3, 5-トリス (グリシジル
 オキシ) ノルボルナン 4.35 g {収率 46.5% (アダマンタンジオールから)、ガス
 クロマトグラフィー純度 98.5%、GPC 純度 99.7%} を得た。

【0072】

比較例 1

200 ml の 3 つ口フラスコに 1, 3-アダマンタンジオール 5.04 g (0.03 mol) と無水四塩化スズ 0.2 ml、四塩化炭素 30 ml を入れ、5℃に冷却しながらに
 攪拌し、エピクロロヒドリン 6.64 g 滴下した。滴下後、還流下 5 時間攪拌し、放冷後
 、5%水酸化ナトリウム水溶液 40 ml を加え反応を終了した。水洗 3 回、溶媒留去を経
 て黄色粘性液体 16.2 g 得た。次いで、反応液を 2-プロパノール 20 ml に溶解させ

、水 3 g に溶解させた水酸化ナトリウム 3 g を室温で滴下し 3 時間攪拌した。その後、水 50 ml、酢酸エチル 50 ml を加え抽出し、水洗 2 回、溶媒留去を経て、10.8 g の黄色液体を得た。この粗体 1, 3-ビス (グリシジルオキシ) アダマンタンのガスクロマトグラフィー純度は 54.4 %、GPC 純度は 30.2 % であり、高分子量物が多量に含まれていた。この粗体を 0.1 mmHg、オイルバス温度 175 °C での蒸留を試みたが、1, 3-ビス (グリシジルオキシ) アダマンタンは得られず、フラスコ内で硬化し、ゲル状となった。

【0073】

比較例 2

200 ml の 3 つ口フラスコに 1, 3-アダマンタンジオール 5.04 g (0.03 mol) と N, N-ジメチルホルムアミド 25 ml を入れ、水冷しながら攪拌し、60 % 水素化ナトリウム/流動パラフィン 3.6 g (0.09 mol) をヘキサンで 5 回洗浄した後に加え、70 °C に上昇させ、3 時間攪拌した。その後、5 °C に冷却し、エピクロロヒドリン 8.32 g (0.09 mol) をゆっくり滴下した。滴下後、5 °C のまま 2 時間攪拌し、室温で 10 時間、90 °C で 6 時間攪拌したが、痕跡量の 1, 3-ビス (グリシジルオキシ) アダマンタンしか得られなかった。

【0074】

比較例 3

比較例 2 に示したエピクロロヒドリンに代えて、エピブロモヒドリン 12.3 g (0.09 mol) を使用した以外は比較例 2 と同様の操作を行ったが、痕跡量の 1, 3-ビス (グリシジルオキシ) アダマンタンしか得られなかった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 LED封止樹脂として有用な分子内に二個以上のエポキシ基を持つ多環式エポキシ化合物を簡便な方法により、高収率かつ高純度で製造する方法を提供する。

【解決手段】 1, 3-アダマンタンジオール等の分子内に2~4個の水酸基を有する多環式ヒドロキシ化合物とアルカリ金属、アルカリ土類金属、又はこれら金属を含む有機金属化合物とを反応させてアルコールを得、次いで該アルコールと臭化アリル等のアリル基含有化合物とを反応させて1, 3-ビス(2-プロペニルオキシ)アダマンタンのような多環式アリル化合物を得、更に該多環式アリル化合物を酸化してアリル基をエポキシ基に転化させることにより、1, 3-ビス(グリシジルオキシ)アダマンタン等の二個以上のエポキシ基を持つ多環式エポキシ化合物を得る。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-359205
受付番号	50301735775
書類名	特許願
担当官	第三担当上席
作成日	平成15年10月21日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成15年10月20日

特願 2003-359205

ページ: 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[000003182]

1. 変更年月日
[変更理由]
住所
氏名

2003年 4月23日
住所変更
山口県周南市御影町1番1号
株式会社トクヤマ

出証番号 出証特 2004-3064724